

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/026471 A1

(51) 国際特許分類⁷: B01J 35/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012058
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 22 日 (22.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-276413 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP

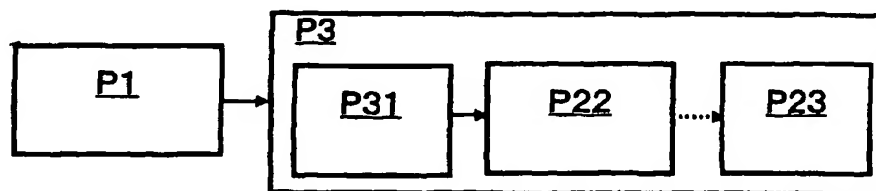
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アン
デス電気株式会社 (ANDES ELECTRIC CO.,LTD.)
[JP/JP]; 〒039-2292 青森県 八戸市 大字市川町字長
七谷地 2-6 7 2 Aomori (JP).

(71) 出願人 および
(72) 発明者: 中村 友子 (NAKAMURA, Yuko) [JP/JP];
〒039-2292 青森県 八戸市 大字市川町字長七谷地
2-6 7 2 アンデス電気株式会社内 Aomori (JP). 工
藤 武志 (KUDO, Takeshi) [JP/JP]; 〒039-2292 青森県
八戸市 大字市川町字長七谷地 2-6 7 2 アンデス
電気株式会社内 Aomori (JP). 類家 東 (RUIKE, Azuma)
[JP/JP]; 〒039-2292 青森県 八戸市 大字市川町字長七
谷地 2-6 7 2 アンデス電気株式会社内 Aomori (JP).
川浪 文江 (KAWANAMI, Fumie) [JP/JP]; 〒039-2292 青
森県 八戸市 大字市川町字長七谷地 2-6 7 2 アン
デス電気株式会社内 Aomori (JP). 苗代澤 教夫
(NASHIROZAWA, Norio) [JP/JP]; 〒039-2292 青森県 八
戸市 大字市川町字長七谷地 2-6 7 2 アンデス電気
株式会社内 Aomori (JP). 岩崎 佑司 (IWASAKI, Yuji)
[JP/JP]; 〒039-2292 青森県 八戸市 大字市川町字長
七谷地 2-6 7 2 アンデス電気株式会社内 Aomori
(JP). 葛堀 健 (KUZUHORI, Ken) [JP/JP]; 〒039-2292 青
森県 八戸市 大字市川町字長七谷地 2-6 7 2 アン
デス電気株式会社内 Aomori (JP). 手倉森 聡 (TEGU-
RAMORI, Satoshi) [JP/JP]; 〒039-2292 青森県 八戸市
大字市川町字長七谷地 2-6 7 2 アンデス電気株式
会社内 Aomori (JP).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYST MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 光触媒材料とその製造方法



(57) Abstract: A process for producing a photocatalyst material, the photocatalyst material exhibiting highly active photocatalytic action and capable of reducing special odor generated at the time of ultraviolet irradiation. This process comprises the raw photocatalyst material preparation step (P1) of obtaining a photocatalyst material (raw photocatalyst material) being in the state of not bearing any base metal on its surface and the base metal superimposition step (P3) of causing the raw photocatalyst material obtained in the step P1 to bear base metal fine particles on its surface to thereby obtain the photocatalyst material bearing a base metal. The base metal superimposition step P3 comprises the solution treatment step (P31) of dipping the raw photocatalyst material in a base metal compound solution according to photoprecipitation, the ultraviolet irradiation step (P32) of irradiating the base metal bearing photocatalyst material obtained in the step P31 with ultraviolet light and the drying step (P33) of drying the photocatalyst material resulting from the step P32.

(57) 要約: 本発明は、高活性の光触媒機能を有し、紫外線照射の際の特有の臭い発生を低減できる光触媒材料の製造方法に係る。本方法は、卑金属がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料 (原光触媒材料) を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、工程 P 1 により得られた原光触媒材料の表面に卑金属微粒子を担持する卑貴金属担持工程 P 3 により、卑金属が担持された光触媒材料を製造する。卑金属担持工程 P 3 は光析出法により、原光触媒材料を卑金属化合物溶液に浸漬する溶液処理工程 P 3 1 と、工程 P 3 1 において卑金属が担持された光触媒材料に紫外光を照射する紫外線処理工程 P 3 2 と、工程 P 3 2 により処理された光触媒材料を乾燥する乾燥工程 P 3 3 と、から構成する。



(74) 代理人: 富沢 知成 (TOMISAWA, Tomonari); 〒039-2245 青森県 八戸市 北インター工業団地一丁目 4 番 4 3 号 八戸インテリジェントプラザ内 Aomori (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT (実用新案), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ (実用新案), DE (実用新案), DK (実用新案), DM, DZ, EC, EE (実用新案), EG, ES, FI (実用新案), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT (実用新案), RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK (実用新案), SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,

PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

光触媒材料とその製造方法

技術分野

本発明は光触媒材料とその製造方法に関し、特に低コストで高活性の光触媒機能を発揮することができ、かつ紫外線照射の際に発生する特有の臭いを低減できる酸化物光触媒材料とその製造方法に関する。

背景技術

酸化チタンに代表される酸化物光触媒は、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、光励起により伝導帯に電子を生じ、価電子帯に正孔を生じ、それらの強力な還元力や酸化力により、光触媒に接触してくる有機物や窒素酸化物を水や炭酸ガスなどに分解するものであり、防汚、防臭、抗菌機能等を有している。係る機能を利用した環境浄化方法、装置が種々提供されてきたが、環境浄化方法のさらなる高性能化および高効率化を図るためには、酸化物光触媒自体の光触媒機能の高活性化が求められる。一方では、酸化物光触媒材料の取扱い性や、環境浄化装置への組み込みが容易であることが求められ、したがって、光触媒機能と取扱い性の双方を向上させることが重要である。

特に粉末状酸化物光触媒における上述のような課題を解決するために、特開平 8-266910 等の開示される真空蒸着法、特開平 8-309204 等の開示されるスパッタリング法、特開平 7-100378 等の開示されるゾルーゲル法など、数多くの酸化物光触媒の作製技術が提案されているが、光触媒機能の高活性化という点からは、満足なものが得られてはいなかった。

また、光触媒体の表面状態を制御する技術として特開平 9 — 5 7 9 1 2 等が開示されている。これらは酸化ケイ素膜を多孔質に形成したり、酸化チタン膜やガラス基板に微細加工を施して表面上に凹凸を設け、光触媒が露出する表面の面積を増大させて光触媒機能を向上させるというもの等であるが、必ずしも顕著な向上は達成できなかった。また基板の加工、膜の加工、下地層の挿入などコスト面でも問題があった。

また、光触媒体表層部を構成する結晶を制御する技術として特開平 2 0 0 0 — 2 8 8 4 0 3 では、結晶粒を楕円形又は半楕円形にすることで光触媒体の露出する表面積が増加し、光触媒機能が向上するとしているが、必ずしも顕著な機能向上は認められず、より高活性の光触媒機能を有し、かつ取扱い性に優れた酸化物光触媒が求められている。

係る状況下、本願発明者らは、結晶形状の制御による酸化物光触媒の高活性化に主眼を置き、化学的蒸着法（CVD法）、物理的蒸着法（PVD法）等の各種製法、および有機金属化合物または無機金属化合物を用いたゾルーゲル法による酸化物光触媒の作製について鋭意検討した。その結果、CVD法またはPVD法などの各種製法により作製した結晶核を有機金属化合物もしくは無機金属化合物から成るゾル溶液中に入れ、または該結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して、酸化チタン結晶を該結晶核より成長させる方法を見出した。そして該結晶核より成長させた酸化チタン結晶の結晶形状が柱状結晶を成し、かつその結晶内部が中空構造を成す、柱状中空構造の結晶（以下「柱状中空結晶」ともいう。）とすることで、高活性の光触媒機能が得られることを突き止めた。そしてこの発見に基づいて新規なる光触媒材料を発明し、開示した（文献 1：特開 2 0 0 2 — 2 5 3 9 7 5、文献 2：特開 2 0 0 2 — 2 5 3 9 6 4）。この柱状中空構造を有する酸化チタン結晶による光触媒材料は、光触媒材料担持体の表面に固定されるための基部と、該基部から

伸長する、中空の柱状構造である柱状中空構造をとる光触媒結晶体とから主として構成されており、たとえばガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体上に担持される、結晶核などの基部から柱状中空構造の酸化チタン結晶が成長している構造を有する（文献 1、2）。ここで柱状の結晶とは、角柱、円柱状等の結晶形状、または枝分かれした樹枝状の結晶形状、柱状結晶が複数本成長する途中で融合した形状などを全て含んだ総称である。

得られた光触媒材料は、担持体である基材に固着しているため、粉末状光触媒のような飛散の問題を解決することができた。また、濃度 20 ppm のアセトアルデヒドガスを 1 ppm 以下にまで減少させるのに要する時間は、粉末状光触媒と比較して約 50 % となり、アセトアルデヒドガス分解速度が約 2 倍になるなど、光触媒として極めて高活性であり、大気浄化システムなどその実用化にも非常に有効なものが得られた。

発明の開示

しかし、従来に例を見ない極めて高活性を示す高度な実用性を備えた光触媒材料が得られるようになって初めて、新たな課題が顕在化した。それは、酸化チタン表面からある特有の臭いが発生することである。この臭いは、従来の粉末状酸化チタンでも同様に発生することが実験により確認されたため、酸化チタン表面に吸着された何らかの物質が光触媒作用により酸化または還元されて発生しているものであり、光触媒特有のものとも考えられる。また、この臭いは酸化チタン光触媒に紫外線を照射している時は常に発生しており、特に紫外線を照射した直後ではかなり強い臭いを発することも明らかとなった。一方、環境浄化装置の性能を向上させ、その利用範囲を拡大するためには、さらなる光触媒の高性能化を極めていくことが重要である。

本発明の解決しようとする課題は、より高い分解性能を有するとともに、紫外線照射の際に発生する特有の臭いを低減することのできる酸化物光触媒材料とその製造方法を提供することである。本願発明者らは上記課題について鋭意検討した結果、金属またはその化合物を担持した光触媒材料とすることにより解決できることを見出し、本発明完成に至った。すなわち、本願で特許請求される発明は以下のとおりである。

(1) 光触媒材料担持体に担持して光触媒体を構成するための光触媒材料であって、該光触媒材料には金属または金属化合物の少なくともいずれか一方の微粒子が担持されていることを特徴とする、光触媒材料。

(2) 光触媒材料担持体に担持して光触媒体を構成するための光触媒材料であって、該光触媒材料には卑金属または卑金属化合物の少なくともいずれか一方の微粒子が担持されていることを特徴とする光触媒材料。

(3) 光触媒材料担持体に担持して光触媒体を構成するための光触媒材料であって、該光触媒材料には卑金属、およびその卑金属の化合物双方の微粒子が混在して担持されていることを特徴とする、光触媒材料。

(4) 前記光触媒が酸化チタンであり、前記卑金属または卑金属化合物はCu、Fe、Ni、Zn、Co、V、Zr、Mn、Sn、Cr、W、Mo、Nb、Taまたはこれらの化合物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする、(2)または(3)の光触媒材料。

(5) 前記光触媒材料は、光触媒材料担持体の表面に固定されるための基部、または光触媒材料担持体の表面に固定されている基部と、該基部から伸長する柱状の光触媒結晶体と、からなる光触媒材料であることを特徴とする、(2)ないし(4)のいずれかの光触媒材料。

(6) 前記光触媒材料が、前記基部は結晶核等からなり、前記柱状の光触媒結晶体はその内部が中空の柱状構造をとるものであることを特徴とする、(5)の光触媒材料。

(7) 前記光触媒結晶体内部に光触媒微粒子からなる構造が存在していることを特徴とする、(6)の光触媒材料。

(8) (2) ないし (7) のいずれかの光触媒材料であって、触媒担持面積が $75\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ の光触媒材料担持体上に担持された担持量約 0.1 g の光触媒を用いてなる該光触媒材料を用いてアセトアルデヒドガスを分解させた場合に、容積 20 l (リットル) のガラス製容器中のアセトアルデヒドガス濃度を 20 ppm から 1 ppm 以下にするための所要時間が5分以上10分以下であることを特徴とする、光触媒材料。

(9) 光触媒材料担持体と、該光触媒材料担持体上に担持された(2) ないし (8) のいずれかの光触媒材料と、からなる光触媒体。

(10) 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料(以下、「原光触媒材料」という。)を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程と、該溶液処理工程で処理された光触媒材料に紫外光を照射することにより卑金属またはその化合物を原光触媒材料の表面に還元析出させて担持する紫外線処理工程と、を備えてなることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

(11) 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程と、該溶液処理工程で処理された光触媒材料を乾燥する乾燥工程と、該乾燥工程で処理された光触媒材料を熱処理する熱処理工程と、を備えてなることを

特徴とする、光触媒材料製造方法。

(12) 前記熱処理工程の後に、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の卑金属微粒子を還元するための還元工程を設けることを特徴とする(11)の光触媒材料製造方法。

(13) 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、熱CVD法、プラズマCVD法またはその他の化学的蒸着法により原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持させる化学的蒸着工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

(14) 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、卑金属化合物溶液を熱した原光触媒材料表面に噴霧することによって熱分解し、これにより卑金属またはその化合物を原光触媒材料の表面に担持する噴霧熱分解工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

(15) 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程と、該溶液処理工程で処理された光触媒材料に還元剤を加えることにより卑金属またはその化合物を原光触媒材料の表面に析出させる還元剤添加工程を備えてなることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

(16) 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、スパッタリング法、真空蒸着法、またはその他の物理的蒸着法により原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を原光触媒材料の表面に担持させる物理的蒸着工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

つまり本発明は、光触媒材料、殊に本願発明者らが既に提案した柱状中空構造を有する酸化チタン光触媒結晶からなる光触媒材料の表面に金属、またはその化合物の微粒子を担持させることにより、低コストで分解性能を大幅に向上させ、さらに紫外線照射の際の特有の臭いの発生を低減、あるいはその発生をなくすることができるというものであり、用いられる金属等は、卑金属またはその化合物、あるいは貴金属またはその化合物であってもよい。

前記酸化チタン光触媒結晶は、有機金属化合物または無機金属化合物のゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して該結晶核より成長させることを特徴とする。柱状中空構造を有する酸化チタン結晶自体も既に非常に高活性であるが、これに金属またはその化合物の微粒子を担持させることでさらにその活性を向上させることができ、アセトアルデヒド等の有機有害物質の分解効率を、前記柱状中空構造を有する光触媒材料と比較して約2倍、あるいはそれ以上にまで、従来の粉末状光触媒と比較すれば約4倍にまで、大幅に向上させることができる。

すなわち本発明に係る代表的な酸化物光触媒材料の一つは、結晶核から成長させた柱状中空構造を有する酸化チタン結晶であって、その表面に、たとえばCu等の卑金属またはその化合物の微粒子を担持させたも

のであり、その担持は、卑金属またはその化合物担持前の光触媒材料に、光析出法、湿式法、PVD法、CVD法、噴霧熱分解法（SPD法）等の方法により卑金属等を担持させることにより行う。

本発明において、光触媒結晶の形状が柱状とは、角柱状、円柱状、棒状、その他柱状の立体構造をとるものをすべて含み、また該柱状結晶は鉛直方向に真っ直ぐに伸びるもの、傾斜状に伸びるもの、湾曲しながら伸びるもの、枝状に分岐して伸びるもの、柱状結晶が複数本成長し途中で融合したもの等を含む。

結晶核はスパッタリング法、真空蒸着法等のPVD法、またはCVD法で作製した結晶核のみならず、その種類は単結晶、多結晶体、その他を広く用いることができる。また結晶核としては、通常の化学反応に見られる様に明らかに核と認められないようなもの、たとえば基板上の傷等を核の代替物とすることも可能である。柱状結晶構造は、結晶核上に一つ以上の柱状結晶を成長させ、結晶核とその上に成長させる柱状結晶が同一方位に成長し、典型的なものでは柱状結晶の内部は中空構造を有していることを特徴とする。柱状結晶構造を有する光触媒は、従来の他の結晶形状を有するものに比べて分解対象物との接触効率が良く、分解性能が飛躍的に向上する。

なお本願発明者らは先に、本発明とは別に、柱状中空結晶の外壁部をドライエッチングやウェットエッチング等の手法を用いて一部取り除き、光触媒微粒子からなる構造を含む中空構造となっている内部を外部に露出させる技術により、外壁部を取り除かない柱状中空結晶と比較して分解性能を高める方法を、非公知の特許出願において提案した（特願2001-392804）。この方法と本発明の貴金属微粒子担持の柱状中空結晶光触媒材料の製造方法とを併用することにより、その相乗効果によって、さらに光触媒材料の分解性能を高めることができる。

この場合、前記柱状中空結晶の中空内部構造を外部に露出させる手法としては、ドライエッチング手法、ウェットエッチング手法、機械的方法が有効である。ドライエッチング手法には物理的エッチング方法と化学的エッチング方法がある。物理的エッチング方法としてはイオンエッチング法、プラズマエッチング法等があり、化学的エッチング方法としてはガスエッチング法等がある。ウェットエッチング手法は、強無機酸、強酸化剤、フッ化物などを基礎的な組成として含むエッチング溶液を用いるものである。さらに機械的方法とは、柱状中空結晶を研磨することによって中空内部構造を表面に露出させる方法である。これらの方法により、柱状中空結晶の外壁部が一部取り除かれ、中空内部構造が外部に露出し、高活性の光触媒機能を得られる。

また柱状中空の酸化チタン結晶作製工程において、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 105^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、または $20^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で熱処理することにより結晶形成に大きく寄与する熱伝導速度が上昇し、柱状構造の外壁部を構成する結晶の結晶密度が低くなることによって柱状中空結晶の中空内部構造が露出し、光触媒機能高活性化を達成することもできる。

本発明の「卑金属担持工程」とは、原光触媒材料に非金属、またはその化合物の微粒子を担持する工程をいう。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の光触媒材料の外観を示す概念図である。

図2は、本発明の柱状中空構造を有する酸化チタン結晶による光触媒材料の外観を示す概念図である。

図3は、光析出法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。

図4は、図3等における原光触媒材料作製工程の構成の一例として、

柱状中空構造を有する原光触媒材料の製造工程を示すフロー図である。

図 5 は、湿式法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。

図 6 は、CVD法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。

図 7 は、SPD法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。

図 8 は、還元剤使用による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。

図 9 は、PVD法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。

各図において用いられる符号は、それぞれ下記を表す。

1 … 光触媒材料担持体、2 … 基部（結晶核）、3 … 光触媒結晶体（柱状構造の酸化チタン結晶）、4 … 金属または金属化合物の微粒子、5 … 卑金属または卑金属化合物微粒子、8、10 … 光触媒材料、18、20 … 光触媒体、P1 … 原光触媒材料作製工程、P3 … 卑金属担持工程（光析出法）、P31 … 溶液処理工程、P32 … 紫外線照射工程、P33 … 乾燥工程、P5 … 卑金属担持工程（湿式法）、P51 … 溶液処理工程、P52 … 乾燥工程、P53 … 熱処理工程、P54 … 還元工程、P6 … 卑金属担持工程（CVD法）、P7 … 卑金属担持工程（SPD法）、P8 … 卑金属担持工程（還元剤使用）、P81 … 溶液処理工程、P82 … 還元剤添加工程、P83 … 乾燥工程、P9 … 卑金属担持工程（PVD法）、41 … ゲル化工程、42 … 固化工程、43 … 熱処理工程、S1 … 結晶核、S2 … ソル溶液、M3 … 光触媒材料の原型、M4 … 固化した原型、M5 … 原光触媒材料

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を、図面によりさらに詳細に説明する。

図 1 は本発明の光触媒材料の外観を示す概念図である。図において本光触媒材料 8 は、たとえば、ガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体 1 に担持して光触媒体 1 8 を構成するための光触媒材料 8 であって、該光触媒材料 8 には金属または金属化合物の少なくともいずれか一方の微粒子 4 が担持されていることを主たる構成とする。図は概念図であり、特に光触媒材料 8 に対する金属またはその化合物の微粒子 4 の大きさは強調され、またその分布状態も概念的に表されている。

図において微粒子 4 としては、(a) 特定の金属の微粒子のみの場合、(b) 特定の金属の酸化物等の化合物のみの場合、(c) 特定の金属単体およびその金属の酸化物等の化合物の場合、が含まれ、その他異なる種類の金属、異なる種類の金属化合物があらゆる混合状態で混在している場合をも含む。したがって、たとえば (c) の場合の例として、Pt と、その塩化物である $PtCl_2$ の各微粒子の双方が混在して担持されている場合も、本発明の態様として含まれる。

図において本発明の光触媒材料 8 は、光触媒材料担持体 1 に担持して光触媒体 1 8 を構成するものであって、該光触媒材料 8 には卑金属または卑金属化合物の少なくともいずれか一方の微粒子 4 が担持されている構成とすることができる。したがって、微粒子 4 としてはたとえば、Cu のみを担持すること、その酸化物である CuO のみを担持すること、あるいはその双方を混在させて担持することもできる。

図において本発明の光触媒材料 8 は、光触媒材料担持体 1 に担持して光触媒体 1 8 を構成するものであって、該光触媒材料 8 には卑金属、およびその卑金属の化合物双方の微粒子 4 が混在して担持されている構成

とすることができる。また、該光触媒としては酸化チタンを用い、該卑金属等としてはCu、Fe、Ni、Zn、Co、V、Zr、Mn、Sn、Cr、W、Mo、Nb、Taまたはこれらの化合物のうちの少なくとも1種を用いることができる。したがってたとえば、微粒子4としてCu、およびその酸化物であるCuOの双方が混在して担持される構成をとることができる。またたとえば、NiおよびV₂O₅のように、異なる元素の単体および化合物を任意に組み合わせて担持させることも可能である。

図1において上述した本発明の各光触媒材料8は、たとえばガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体1上に担持されることにより、取り扱いやすい形態の光触媒体1'8を構成することができる。

図において、本発明の光触媒材料8は、光触媒材料担持体1の表面に固定されていて、その表面にはCu等の金属等の微粒子4が担持された状態となっている。このように、金属等の微粒子4が担持された構成をとることにより本光触媒材料8は、光触媒効果を得るために紫外線によって光励起を行う際、その紫外線照射による特有の臭いの発生が低減され、あるいは臭いの発生がなくなる。臭い発生を低減する効果は、Pt等の貴金属を用いた場合でも有効に認められるが、Cu等の卑金属またはこれらの化合物によって、より顕著に作用させることができる。

また、金属等の微粒子4は、その粒径がより小さくなるように構成することにより、アセトアルデヒド等の有機有害物質の分解が促進され、分解性能が向上する。

図2は、本発明の柱状中空構造を有する酸化チタン結晶による光触媒材料の外観を示す概念図である。図において本光触媒材料10は、光触媒材料担持体1の表面に固定されるための、または光触媒材料担持体1

の表面に固定されている基部 2 と、該基部 2 から伸長する柱状の光触媒結晶体 3 とからなり、ガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体 1 に担持して光触媒体 20 を構成するものであって、該光触媒材料 10 には卑金属または卑金属化合物のうち少なくともいずれか一方の微粒子 5 が担持されていることを主たる構成とする。図は概念図であり、特に光触媒材料 10 に対する卑金属またはその化合物の微粒子 5 の大きさは強調され、またその分布状態も概念的に表されている。

したがって微粒子 5 としては、たとえば上述したように Cu のみを担持すること、その酸化物である CuO のみを担持すること、あるいはその双方を混在させて担持することもできる。

図において本発明の光触媒材料 8 に担持される金属等の微粒子 4 は、卑金属または卑金属化合物の微粒子とすることができる。また、該光触媒としては酸化チタンを用い、該卑金属等としては Cu、Fe、Ni、Zn、Co、V、Zr、Mn またはこれらの化合物のうちの少なくとも 1 種を用いることができる。すなわち本発明の光触媒材料 10 は、たとえば、該光触媒材料担持体 1 上に担持される、結晶核などの基部 2 から柱状構造の酸化チタン結晶が光触媒結晶体 3 として成長し、該基部 2 および該光触媒結晶体 3 の表面には Cu 等の貴金属微粒子 5 が担持されている構造を有する。

図において本光触媒材料 10 は、前記基部 2 が結晶核等からなり、前記光触媒結晶体 3 は、中空の柱状構造（以下「柱状中空構造」ともいう。）をとるものとすることができ、また該光触媒結晶体 3 内部には、図示しない光触媒粒子からなる構造 6（以下「結晶粒子」ともいう。）が存在している構成とすることができる。

前記結晶核としては、スパッタリング法、真空蒸着法等の PVD 法、

またはCVD法で作製した結晶核のみならず、その種類は単結晶、多結晶、粉体、セラミックス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜のいずれでも用いることができる。また結晶核としては、通常の化学反応に見られる様に明らかに核と認められないようなもの、たとえば基板上の傷、異物の突起等のように、基板上にあって基板とは相違する状態を有する部分を核の代替物とすることも可能である。柱状結晶構造は、結晶核上に一つ以上の柱状結晶を成長させ、結晶核とその上に成長させる柱状結晶が同一方位に成長し、典型的なものでは柱状結晶の内部は中空構造となっていることを特徴とする。

図2において、上述した本発明の各光触媒材料10は、たとえばガラス、金属、セラミックスまたは網目状構造を有する繊維等の各種の基板などの光触媒材料担持体1上に担持されることにより、取り扱いやすい形態の光触媒体20を構成することができる。

図2において本発明の光触媒材料10は、基部2において光触媒材料担持体1の表面に固定されていて、該基部2から伸長する光触媒結晶体3および該基部2の表面にはCu等の卑金属等の微粒子5が担持された状態となっている。光触媒結晶体3は柱状構造をとることによりその表面積が増大しており、既に光触媒機能が高活性となっているが、その表面に卑金属等の微粒子5が担持されていることにより、アセトアルデヒド等の有機有害物質の分解効率はさらに高くなり、卑金属等の微粒子を担持しない場合と比較して、約2倍の分解効率が得られる。

たとえば、本発明の光触媒材料10においては、触媒担持面積が75mm×75mmの光触媒材料担持体上に担持された担持量約0.1gの光触媒を用いてなる該光触媒材料10を用いてアセトアルデヒドガスを分解させた場合に、容積20lのガラス製容器中のアセトアルデヒドガス濃度を20ppmから1ppm以下にするための所要時間を10分以

下、さらに構成によっては6分にまで短縮することができる。

本発明に係る柱状中空構造酸化チタンによる光触媒材料ではたとえ卑金属等の微粒子を担持しない場合でも、従来の粉末状光触媒では約30分を要するところ、15分程度で1ppm以下の濃度に達するため、該条件での分解効率は約2倍を示し、相当の分解性能向上が達成されるが、卑金属等微粒子を担持した本発明はこれをさらに上回る分解性能を示す。つまり上記条件で本発明の光触媒材料を従来の粉末状光触媒と比較すると、分解所要時間は約4分の1から5分の1程度にまで短縮され、約4倍～5倍の分解効率が得られ、大幅に分解性能が向上する。

また、卑金属等の微粒子5は、その粒径がより小さくなるように構成することにより、アセトアルデヒド等の有機有害物質の分解が促進され、分解性能が向上する。

酸化チタン光触媒に金属等微粒子を担持することにより光触媒機能が高活性になるのは、光触媒への励起光の吸収により伝導帯に励起された励起電子が金属等微粒子上に集められてプールされ、同時に正孔が光触媒表面に吸着している有機有害物質に向かい移動することによって、強制的に電子－正孔対の再結合確率が減少する状態が形成されるためである。すなわち電子－正孔対の電荷分離状態の形成によりこれらの再結合が抑制され、周囲の酸素および正孔による光触媒反応および有機有害物質の酸化分解が促進されて、光触媒活性の高感度化が達成される。

また、図において本光触媒材料10は、金属等の微粒子5が担持された構成をとることにより、光触媒効果を得るために紫外線によって光励起を行う際、その紫外線照射による特有の臭いの発生が低減され、あるいは臭いの発生がなくなる。臭い発生を低減する効果は、Pt等の貴金属を用いた場合でも有効に認められるが、Cu等の卑金属またはこれらの化合物によって、より顕著に作用させることができる。

図 3 は、本発明の光触媒材料製造方法の一つとして光析出法を用いた製造方法について、その構成を示すフロー図である。図において本発明の製造方法は、卑金属等が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、得られた光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を担持するための卑金属担持工程 P 3 とからなり、該卑金属担持工程 P 3 は、光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程 P 3 1 と、該溶液処理工程 P 3 1 で処理された光触媒材料に紫外光を照射することにより卑金属等を原光触媒材料の表面に還元析出させて担持する紫外線処理工程 P 3 2 と、を備えて構成される。

図において該紫外線処理工程 P 3 2 の後には、さらに、該工程 P 3 2 により卑金属等が担持された光触媒材料を乾燥させるための乾燥工程 P 3 3 を設けることができる。

図において本発明の光析出法を用いた光触媒材料製造方法では、原光触媒材料作製工程 P 1 において卑金属等がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料（原光触媒材料）が得られ、次いで卑金属担持工程 P 3 において該工程 P 1 により得られた原光触媒材料の表面に、卑金属等の微粒子が担持されるが、該卑金属担持工程 P 3 のうち溶液処理工程 P 3 1 により、該原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理が施され、次いで紫外線処理工程 P 3 2 により、該溶液処理工程 P 3 1 で処理された光触媒材料に紫外光が照射されて卑金属等が光触媒材料の表面に還元析出し担持される。さらに乾燥工程 P 3 3 により、卑金属等が担持された光触媒材料が乾燥され、本発明の卑金属等微粒子が担持された光触媒材料が製造される。

前記紫外線処理工程 P 3 2 を経ることによって、前記溶液処理工程 P 3 1 により光触媒材料表面に担持された酸化状態の卑金属等微粒子は還元され、有害有機物質の分解効率を高め、光触媒機能を高性能化するこ

とができる。また、紫外線照射の際の特有の臭いの発生を低減、あるいはその発生をなくすることができる。

図 4 は、図 3 における原光触媒材料作製工程 P 1 の構成の一例として、柱状中空構造を有する原光触媒材料の製造工程を示すフロー図である。図 4 において、柱状中空構造を有する原光触媒材料の製造工程は、光触媒材料の基部とするための結晶核 S 1 を、有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液 S 2 に浸漬し、または光触媒材料の基部とするための結晶核 S 1 に有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液 S 2 を塗布して、ゲル化による光触媒材料の原型 M 3 を得るためのゲル化工程 4 1 と、該ゲル化工程 4 1 により得られた該原型 M 3 を乾燥して固化し、固化した原型 M 4 を得るための固化工程 4 2 と、該固化した原型 M 4 を熱処理して、柱状構造または柱状中空構造をとる光触媒結晶体を有する原光触媒材料 M 5 を得るための熱処理工程 4 3 と、から主として構成される。

図において、ゲル化工程 4 1 により、光触媒材料の基部とするための結晶核 S 1 は、有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液 S 2 に浸漬され、または光触媒材料の基部とするための結晶核 S 1 に有機金属化合物または無機金属化合物を含むゾル溶液 S 2 が塗布されて、ゲル化による光触媒材料の原型 M 3 が得られ、次いで固化工程 4 2 により、該ゲル化工程 4 1 で得られた該原型 M 3 は乾燥されて固化し、固化した原型 M 4 が得られ、次いで熱処理工程 4 3 により、該固化した原型 M 4 は熱処理されて、柱状構造または柱状中空構造をとる光触媒結晶体を有する原光触媒材料 M 5 が得られる。

図 5 は、湿式法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。図において本製造方法は、卑金属等が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、該工程 P 1

で得られた原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を担持するための卑金属担持工程 P 5 とからなり、該卑金属担持工程 P 5 は、原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程 P 5 1 と、該溶液処理工程 P 5 1 で処理された光触媒材料を乾燥する乾燥工程 P 5 2 と、該乾燥工程 P 5 2 で処理された光触媒材料を熱処理する熱処理工程 P 5 3 と、を備えて構成される。

図において本製造方法では、前記熱処理工程 P 5 3 の後に、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の卑金属微粒子を還元するための還元工程 P 5 4 を設けることができる。前記原光触媒材料作製工程 P 1 として、前述の図 4 に示す工程を経ることにより、柱状中空構造を有する光触媒材料を作製し、これを原光触媒材料とすることができる。

図において、湿式法による本発明の光触媒材料製造方法では、原光触媒材料作製工程 P 1 において卑金属等がまだ表面に担持されていない状態の光触媒材料が得られ、次いで卑金属担持工程 P 5 において該工程 P 1 により得られた原光触媒材料の表面に、卑金属等の微粒子が担持されるが、該卑金属担持工程 P 5 のうち、溶液処理工程 P 5 1 により原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理が施され、次いで乾燥工程 P 5 2 により該溶液処理工程 P 5 1 で処理された光触媒材料が乾燥され、次いで熱処理工程 P 5 3 により該乾燥工程 P 5 2 で処理された光触媒材料が熱処理されて、本発明の卑金属等微粒子が担持された光触媒材料が製造される。すなわち、有害有機物質の分解効率を高め、光触媒機能を高性能化することができる。また、紫外線照射の際の特有の臭いの発生を低減できる、あるいはその発生のない光触媒材料とすることができる。

図において本製造方法では、前記熱処理工程 P 5 3 の後に設けられる還元工程 P 5 4 により、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の卑

金属微粒子が還元される。

図 6 は、C V D 法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。図において本製造方法は、原光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、該工程 P 1 により得られた原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を担持するための卑金属担持工程 P 6 とからなり、該卑金属担持工程 P 6 は、熱 C V D 法、プラズマ C V D 法またはその他の化学的蒸着法により原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を担持させる化学的蒸着工程である構成をとる。該原光触媒材料作製工程 P 1 として、前述の図 4 に示す工程を経ることにより、柱状中空構造を有する光触媒材料を作製し、これを原光触媒材料とすることができる。

図において C V D 法による本発明の光触媒材料製造方法では、原光触媒材料作製工程 P 1 において原光触媒材料が得られ、次いで卑金属担持工程 P 6 において該工程 P 1 により得られた原光触媒材料の表面に、卑金属等の微粒子が担持されるが、該卑金属担持工程 P 6 である化学的蒸着工程により、原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子が担持され、本発明の卑金属等微粒子が担持された光触媒材料が製造される。

図 7 は、S P D 法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。図において本製造方法は、原光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を担持するための卑金属担持工程 P 7 とからなり、該卑金属担持工程 P 7 は、卑金属化合物溶液を熱した光触媒材料表面に噴霧することによって熱分解し、これにより卑金属等を原光触媒材料の表面に担持する噴霧熱分解工程である構成をとる。

図において S P D 法による本発明の光触媒材料製造方法では、原光触媒材料作製工程 P 1 において原光触媒材料が得られ、次いで卑金属担持工程 P 7 により、熱した光触媒材料表面に卑金属化合物溶液が噴霧され

てこれが熱分解し、これにより卑金属等が原光触媒材料の表面に担持され、本発明の卑金属等微粒子が担持された光触媒材料が製造される。

図 8 は、還元剤使用による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。図において本製造方法は、原光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を担持するための卑金属担持工程 P 8 とからなり、該卑金属担持工程 P 8 は、光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程 P 8 1 と、該溶液処理工程 P 8 1 で処理された光触媒材料に還元剤を加えることにより卑金属等を原光触媒材料の表面に析出させる還元剤添加工程 P 8 2 を備えて構成される。該還元剤添加工程 P 8 2 の後には、該工程 P 8 2 により処理された光触媒材料を乾燥するための乾燥工程 P 8 3 を設けることができる。

図において還元剤使用による本発明の光触媒材料製造方法では、原光触媒材料作製工程 P 1 において原光触媒材料が得られ、次いで卑金属担持工程 P 8 中の溶液処理工程 P 8 1 により原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理が施され、次いで還元剤添加工程 P 8 2 により該溶液処理工程 P 8 1 で処理された光触媒材料に還元剤が加えられて卑金属等が原光触媒材料の表面に析出して担持され、本発明の卑金属等微粒子が担持された光触媒材料が製造される。乾燥工程 P 8 3 を設けた場合、該還元剤添加工程 P 8 2 により処理された光触媒材料が乾燥されて本発明の卑金属等微粒子が担持された光触媒材料となる。

図 9 は、PVD 法による本発明の光触媒材料製造方法について、その構成を示すフロー図である。図において本製造方法は、原光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程 P 1 と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を担持するための卑金属担持工程 P 9 とからなり、該卑金属担持工程 P 9 は、スパッタリング法、真空蒸着法、またはその他の P V

D法により原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子を原光触媒材料の表面に担持させる物理的蒸着工程である構成をとる。

図においてPVD法による本発明の光触媒材料製造方法では、原光触媒材料作製工程P1において原光触媒材料が得られ、次いで卑金属担持工程P9において、スパッタリング法、真空蒸着法またはその他のPVD法により原光触媒材料の表面に卑金属等微粒子が原光触媒材料の表面に担持され、本発明の卑金属等微粒子が担持された光触媒材料が製造される。

本発明の製造方法により光触媒材料にCuを担持する具体例について、上述した湿式法、PVD法および光析出法による各工程の例を説明する。湿式法では、既開発柱状酸化チタン光触媒と記される原光触媒材料は、硝酸銅水溶液 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) に浸漬され、次いで150℃で60分間乾燥され、次いで大気中において420℃で120分間熱処理され、次いで選択的に450℃雰囲気中で120分間水素還元処理され、Cu担持柱状酸化チタン光触媒が作製される。これは、出発原料である柱状酸化チタン光触媒に比べ、約2倍の分解性能を示すとともに、光触媒反応時に発生する特有の臭いが低減される。

一方PVD法では、柱状酸化チタン光触媒はスパッタ法によりCu微粒子が担持され、Cu担持柱状酸化チタン光触媒が作製される。これは出発原料である柱状酸化チタン光触媒に比べ、約2倍の分解性能を示すとともに、光触媒反応時に発生する特有の臭いが低減される。

光析出法によりCuを担持させた柱状構造光触媒材料を作製する方法の一例について、詳細に説明する。

<1> 既開発柱状酸化チタン光触媒と記される原光触媒材料の作製、すなわち、結晶核、柱状中空酸化チタン光触媒の作製

中性洗剤、イソプロピルアルコール、純水で洗浄処理を施した無アル

カリガラス、またはシリカ繊維フィルター（アドバンテック製 QR-100）を基板として用い、その基板表面において、有機金属化合物から成るゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に柱状中空構造を有する酸化チタン結晶を形成し、それぞれ酸化チタン基板、または酸化チタンフィルターとする。触媒担持面積は $75\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ とし、酸化チタン担持量は約 0.1 g とする。なお以下においても、同様の触媒担持面積および酸化チタン担持量とする。

有機金属化合物からなるゾル溶液の調整方法例としては、ブタンジオール： 35 g 、 H_2O ： 0.4 g 、硝酸： 0.5 g を混合して溶液とし、この溶液にチタニウムテトライソプロポキシド（TTIP） 5 g を攪拌しながら滴下し、その後4時間常温にて攪拌しゾル溶液を得る。

このようにして得られるゾル溶液中に、各種作製法により作製した結晶核を浸漬し、または各種作製法により酸化チタン基板、または酸化チタンフィルター上に作製した結晶核に前記のようにして得られるゾル溶液を塗布し、乾燥固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に酸化チタン結晶を形成する。固化は乾燥機中で到達温度 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、保持時間2時間の条件で行う。熱処理は電気炉中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、到達温度 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、保持時間2時間の条件で行う。

各種作製法による結晶核の作製のうち、SPD法による酸化チタン結晶膜の作製方法は、本願発明者らによる非公知の特許出願（特願2001-181969等）に示されている方法に従い、次のように調製する。すなわち原料液は、TTIPにアセチルアセトン（Hacacと記す。）をmol比（Hacac/TTIP）1.0で添加し、これをイソプロピルアルコールで希釈し、攪拌することによって調製する。噴霧熱分解（SPD）装置（（株）メイク製 YKII）による成膜条件は、噴霧

圧力 0.3 MPa、噴霧量 1.0 ml/秒、噴霧時間 0.5 ml/回、基板温度 450℃、噴霧回数 200 回、で行う。SPD 法により作製した酸化チタン結晶膜は、走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察により、大きさ 30 nm ~ 100 nm の結晶から構成される酸化チタン結晶膜を、本発明の原光触媒材料として得ることができる。

< 2 > 卑金属の担持<その 1>担持する卑金属の原料溶液

Cu 化合物として硝酸銅三水和物を用いる場合、これを水で希釈し、濃度を 2×10^{-5} mol/l に調製し硝酸銅水溶液とする。さらにこれに還元剤としてエタノールを 10 wt% 添加し、Cu 原料溶液とする。硝酸銅水溶液濃度は 2×10^{-6} mol/l 程度以上のものから用いることができる。溶液濃度が低いほど、光触媒材料の表面に担持させる金属の粒子径を微粒子化することができ、光触媒性能の向上が期待できる。

< 3 > 卑金属の担持<その 2>光析出工程

Cu 原料溶液中に酸化チタンフィルター等を浸漬し、その上から紫外線を照射する。この操作で Cu 原料溶液中の Cu イオンは光触媒の還元作用により還元されて Cu となり、酸化チタン表面に析出する。浸漬処理ではなく、スプレー法などで酸化チタン表面に Cu 原料溶液を塗布した後、紫外線を照射し Cu を担持させてもよい。

< 4 > 卑金属の担持<その 3>乾燥工程

酸化チタンフィルターに Cu を担持した後、純水で洗浄し、光触媒材料を 150℃ で 1 時間乾燥する。

以上の工程により Cu 微粒子が担持され、Cu 担持柱状酸化チタン光触媒が作製される。これは、出発原料である柱状酸化チタン光触媒に比べ、約 2 倍の分解性能を示すとともに、光触媒反応時に発生する特有の臭いが低減される。

実施例

以下、実施例と比較例による試験結果について説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

表 1 に、下記の各実施例および比較例の作製方法等をまとめて記す。

表 1

	酸化チタン光触媒の種類	卑金属担持処理の有無および担持方法
実施例1	柱状中空酸化チタン光触媒	<u>光析出法</u> Cu原料溶液に浸漬→ブラックライト照射→乾燥(150°C、1hr)
実施例2	柱状中空酸化チタン光触媒	<u>湿式法</u> 硝酸銅水溶液に浸漬→乾燥(150°C1hr)→熱処理(450°C1hr 大気中)→還元処理(450°C2hrH ₂ -Ar 雰囲気中)
実施例3	柱状中空酸化チタン光触媒	<u>物理的蒸着法</u> スパッタリング法にて Cu 担持
比較例1	柱状中空酸化チタン光触媒	Cu 担持なし
比較例2	粉末状酸化チタン光触媒	Cu 担持なし

<実施例 1 光析出法による Cu 担持光触媒材料>

上述の光析出法により、柱状中空酸化チタン光触媒材料に Cu を担持させ、酸化チタンフィルターを作製した。得られた光触媒材料は、SEM 観察により酸化チタン結晶表面に粒径 1 ~ 50 nm の Cu 微粒子が担持されていることが確認された。

<実施例 2 湿式法による Cu 担持光触媒材料>

硝酸銅三水和物 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和光純薬製 特級) を蒸留水で希釈し、濃度を $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ に調製した。硝酸銅水溶液中に、酸化チタンフィルターを浸漬し、24 時間放置した。この操作により Cu は酸化チタン表面に平衡吸着に達するまで吸着された。酸化チタンフィルターに Cu を担持した後、これを純水で洗浄した。そ

の後、150℃で1時間乾燥させ、空気中にて450℃で2時間熱処理した。空気中で熱処理した状態では、Cu表面は酸化状態にあるため、これを水素雰囲気中で還元した。石英ガラス管に酸化チタンフィルターを充填して、450℃で2時間、10vol%水素-アルゴン混合ガスで還元処理を行った。このようにして得られた光触媒材料は、SEM観察により柱状中空酸化チタン結晶表面に粒径1～50nmのCu微粒子が担持されていることが確認された。

<実施例3 PVD法によるCu担持光触媒材料>

RFマグネトロンスパッタリング装置（日本真空技術（株）、SH-350EL-T06）を用いたスパッタ法により行った。成膜室内に柱状中空構造の酸化チタン光触媒の担持された基板をCuターゲットに対向させて設置した。ターゲットは、ターゲット純度99.99%以上のCuターゲットを用いた。油回転ポンプにより10Paまで排気した。その後、ターボ分子ポンプで排気を行い、成膜室内を所定の真空度にした。次いで、純度99.999%以上のアルゴンガスを導入して成膜室内をアルゴン雰囲気とした。このとき、所定のアルゴンガス圧力（スパッタ圧力）となるように、導入ガス流量とメインバルブの開閉度を調節した。そして直流電源によりCuターゲットに電力を印加してCuのスパッタリングを行い、設置された酸化チタン基板を回転速度3rpmで回転させながら、その表面にCu微粒子を担持させた。

Cu膜の成膜ではなくCu微粒子の担持が目的なので、3分間の短時間で処理を行った。得られた光触媒材料はSEM観察により、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径1～50nm程度の微粒子が担持されていることが確認された。

<比較例1>

上述のCu微粒子担持処理を施さない柱状中空構造の酸化チタン基板

を比較例 1 とした。

< 比較例 2 >

市販の粉末状光触媒材料（日本エアロジル製 P-25）を比較例 2 とした。SEMを用いた表面観察では、これは粒径 20～30 nm 程度の酸化チタン粒子から構成されていた。

< 特性評価方法 >

光触媒機能の評価として、有害物質であるアセトアルデヒドの分解試験を実施した。試験方法は、まず、作製した酸化チタン光触媒体（触媒担持面積 75 mm×75 mm、酸化チタン担持量約 0.1 g）を容積 20 L のガラス製の容器に入れ、容器内を人工空気で置換したのち、アセトアルデヒドガスを 20 ppm となるように容器内に注入した。次に、波長 254 nm の殺菌灯を酸化チタン光触媒体に照射し、容器内のアセトアルデヒド濃度が 1 ppm 以下になるまでに要する時間をガスモニターにて測定した。作製した酸化チタン光触媒体の表面観察は、SEMにより行った。用いた人工空気（日本酸素(株)製）のガス組成は、窒素 78%、酸素 21%、アルゴン 0.9%、炭酸ガス（CO、CO₂、CH₄）0.03%、残りは水分である。

紫外線照射の際の特有の臭い発生の有無は、5名の試験者による官能評価で行った。特有の臭いが明らかに発生したものは「有り」、特有の臭いが全く認められなかったものは「無し」、「有り」ほど顕著ではないがある程度の臭いが認められたものは「やや有り」とし、その結果を総合して判断することとした。

表 2 に各実施例および比較例における特性評価結果、表 3 に官能評価結果を示す。

表 2

	アセトアルデヒド分解時間 (20ppm→1ppm 以下になるまでの時間)	紫外線照射時に発生する臭い
実施例1	6min	無し
実施例2	6min	無し
実施例3	8min	無し
比較例1	15min	有り
比較例2	28min	有り

表 3

紫外線照射時に発生する臭いの官能評価

試験者	A	B	C	D	E
実施例 1	無し	無し	無し	無し	無し
実施例 2	無し	無し	無し	無し	無し
実施例 3	無し	無し	無し	無し	無し
比較例 1	有り	有り	有り	有り	有り
比較例 2	有り	有り	有り	有り	有り

表 2 の結果から以下のことがわかる。

比較例 1 は、高さ 3 0 0 0 ～ 5 0 0 0 n m、幅 3 0 0 ～ 5 0 0 n m の柱状中空結晶である光触媒結晶体からなる集合体を形成していることが、S E M 観察により確認された。所定容積空間内における濃度 2 0 p p m のアセトアルデヒドガスを 1 p p m 以下に低減するのに要する時間、すなわちアセトアルデヒドの分解時間（以下、「アセトアルデヒドの分解時間」という。）は 1 5 分間であり、後述する比較例 2 と比較して約 2 分の 1 にまで分解所要時間が短縮され、分解効率は約 2 倍にまで向上し、本発明の卑金属微粒子担持技術を適用しない段階のものであっても、既に従来技術よりも十分に分解性能が高く、高活性の光触媒機能を有するものであることが示された。紫外線を照射したところ T i O₂ 光触

媒特有の臭いが発生した。

粉末状の光触媒材料である比較例 2 は、粒径 $20 \sim 30 \text{ nm}$ の酸化チタン粒子が多数存在していることが SEM により確認された。アセトアルデヒドの分解時間は 28 分間だった。紫外線を照射したところ TiO_2 光触媒特有の臭いが発生した。

上記比較例 1 および 2 に対し、実施例 1 ～ 3 は、柱状中空構造を有する酸化チタン結晶光触媒材料であって、卑金属担持処理を施すことにより、柱状中空構造の酸化チタン結晶光触媒の表面に粒径 $1 \sim 50 \text{ nm}$ の Cu 微粒子を担持させたものである。以下に各実施例の結果を示す。

実施例 1 は、光析出法により柱状中空構造の酸化チタン光触媒に Cu 微粒子を担持させた光触媒材料である。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径 $1 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の Cu 微粒子が担持されていると予想される。

アセトアルデヒドの分解時間は 6 分間であり、比較例 2 の 28 分間と比較して分解時間は 4 分の 1 ～ 5 分の 1 にまで短縮することができ、分解効率は 4 ～ 5 倍以上にまで向上し、従来技術の特性を極めて大きく改良することができた。

また、比較例 1 の 15 分間と比較しても分解時間は約 5 分の 2 にまで短縮することができ、分解効率は約 2.5 倍にまで向上し、柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料の特性をも大幅に改良することができ、非常に分解性能が高く、高活性の光触媒機能を有する光触媒材料であることが示された。紫外線を照射したところ TiO_2 光触媒特有の臭いは全く発生しなかった。

実施例 2 は還元処理を含む湿式法により柱状中空構造の酸化チタン光触媒に Cu 微粒子を担持させた光触媒材料である。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径 $1 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の Cu

微粒子が担持させていると予想される。

アセトアルデヒドの分解時間は6分間であり、比較例2の28分間と比較して分解時間は4分の1～5分の1にまで短縮することができ、分解効率は4～5倍以上にまで向上し、従来技術の特性を極めて大きく改良することができた。

また、比較例1の15分間と比較しても分解時間は約5分の2にまで短縮することができ、分解効率は約2.5倍にまで向上し、柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料の特性をも大幅に改良することができ、非常に分解性能が高く、高活性の光触媒機能を有する光触媒材料であることが示された。紫外線を照射したところ TiO_2 光触媒特有の臭いは全く発生しなかった。

実施例3は、PVD法の一つであるスパッタ法により柱状中空構造の酸化チタン光触媒にCu微粒子を担持させた光触媒材料である。得られた光触媒材料は、柱状中空構造の酸化チタン結晶表面に粒径1～50nm程度のCu微粒子が担持されていると予想される。

アセトアルデヒドの分解時間は8分間であり、比較例2の28分間と比較して分解時間は3分の1にまで短縮でき、分解効率は3倍以上にまで向上し、従来技術の特性を極めて大きく改良することができた。

また、比較例1の15分間と比較しても分解時間は約2分の1にまで短縮でき、分解効率は約2倍にまで向上し、柱状中空構造の酸化チタン光触媒材料の特性をも大幅に改良することができ、非常に分解性能が高く高活性の光触媒機能を有する光触媒材料であることが示された。紫外線を照射したところ TiO_2 光触媒特有の臭いは全く発生しなかった。

実施例1～3ではCuを担持卑金属としたが、その他、Fe、Ni、Zn、Co、V、Zr、Mnを光触媒の表面に担持させても、光触媒機能の高活性化を達成できることを、実験により確認済みである。

また、実施例 1 ～ 3 では光析出法、湿式法、物理的蒸着法を用いて Cu を担持したが、これら以外にも化学的蒸着法、噴霧熱分解法、化学析出法などを用いて Cu を担持させても、同様の効果が得られる。このことは実験により確認済みである。

なお、特性の評価はアセトアルデヒドだけではなく、トルエン、キシレン、スチレン、トリメチルアミン等他の有機化合物でも行い、本発明の卑金属担持の光触媒材料はこれらにおいてもアセトアルデヒドの場合と同様の分解性能、高活性の光触媒機能を有することが確認された。

産業上の利用可能性

本発明に係る光触媒材料およびその製造方法によれば、以上のように構成されているため、極めて高活性の光触媒機能を達成することができる。特に卑金属を担持する方法によれば、これを低コストにて実現することができる。また、光触媒材料の飛散や脱落がなくて取り扱いが容易であり、環境浄化装置等にも組み込みやすく、製造コストを低減することができる。

また、これに加えて本発明に係る光触媒材料は、紫外線照射の際に発生する特有の臭いを低減することができる。

そして本発明に係る光触媒材料は、極めて高活性の光触媒機能により、清浄機能、抗菌機能、脱臭機能、防汚機能等において顕著な効果を有し、空気清浄機、脱臭機、冷暖房機等の各種空調機器あるいは清水器や水質浄化機器などの環境浄化装置に、広く応用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 光触媒材料担持体に担持して光触媒体を構成するための光触媒材料であって、該光触媒材料には金属または金属化合物の少なくともいずれか一方の微粒子が担持されていることを特徴とする、光触媒材料。
2. 光触媒材料担持体に担持して光触媒体を構成するための光触媒材料であって、該光触媒材料には卑金属または卑金属化合物の少なくともいずれか一方の微粒子が担持されていることを特徴とする光触媒材料。
3. 光触媒材料担持体に担持して光触媒体を構成するための光触媒材料であって、該光触媒材料には卑金属、およびその卑金属の化合物双方の微粒子が混在して担持されていることを特徴とする、光触媒材料。
4. 前記光触媒が酸化チタンであり、前記卑金属または卑金属化合物はCu、Fe、Ni、Zn、Co、V、Zr、Mn、Sn、Cr、W、Mo、Nb、Taまたはこれらの化合物のうちの少なくとも1種であることを特徴とする、2. または3. に記載の光触媒材料。
5. 前記光触媒材料は、光触媒材料担持体の表面に固定されるための基部、または光触媒材料担持体の表面に固定されている基部と、該基部から伸長する柱状の光触媒結晶体と、からなる光触媒材料であることを特徴とする、2. ないし4. のいずれかに記載の光触媒材料。
6. 前記光触媒材料が、前記基部は結晶核等からなり、前記柱状の光触媒結晶体はその内部が中空の柱状構造をとるものであることを特徴とする、5. に記載の光触媒材料。
7. 前記光触媒結晶体内部に光触媒微粒子からなる構造が存在していることを特徴とする、6. に記載の光触媒材料。
8. 2. ないし7. のいずれかに記載の光触媒材料であって、触媒担持面積が75mm×75mmの光触媒材料担持体上に担持された担持量約0.1gの光触媒を用いてなる該光触媒材料を用いてアセトアルデヒ

ドガスを分解させた場合に、容積 20 リットルのガラス製容器中のアセトアルデヒドガス濃度を 20 p p m から 1 p p m 以下にするための所要時間が 5 分以上 10 分以下であることを特徴とする、光触媒材料。

9. 光触媒材料担持体と、該光触媒材料担持体上に担持された 2. な
いし 8. のいずれかに記載の光触媒材料と、からなる光触媒体。

10. 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料（以下、「原光触媒材料」という。）を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程と、該溶液処理工程で処理された光触媒材料に紫外光を照射することにより卑金属またはその化合物を原光触媒材料の表面に還元析出させて担持する紫外線処理工程と、を備えてなることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

11. 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程と、該溶液処理工程で処理された光触媒材料を乾燥する乾燥工程と、該乾燥工程で処理された光触媒材料を熟処理する熟処理工程と、を備えてなることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

12. 前記熟処理工程の後に、前記光触媒材料表面に担持された酸化状態の卑金属微粒子を還元するための還元工程を設けることを特徴とする、11. に記載の光触媒材料製造方法。

13. 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る

原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、熱CVD法、プラズマCVD法またはその他の化学的蒸着法により原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持させる化学的蒸着工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

14. 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、卑金属化合物溶液を熱した原光触媒材料表面に噴霧することによって熱分解し、これにより卑金属またはその化合物を原光触媒材料の表面に担持する噴霧熱分解工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

15. 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、原光触媒材料に卑金属化合物溶液を用いた浸漬または塗布等の処理を施す溶液処理工程と、該溶液処理工程で処理された光触媒材料に還元剤を加えることにより卑金属またはその化合物を原光触媒材料の表面に析出させる還元剤添加工程を備えてなることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

16. 卑金属またはその化合物が担持されていない光触媒材料を得る原光触媒材料作製工程と、得られた原光触媒材料の表面に卑金属またはその化合物微粒子を担持するための卑金属担持工程とからなる光触媒材料製造方法であって、該卑金属担持工程は、スパッタリング法、真空蒸着法、またはその他の物理的蒸着法により原光触媒材料の表面に卑金属

またはその化合物微粒子を原光触媒材料の表面に担持させる物理的蒸着工程であることを特徴とする、光触媒材料製造方法。

図1

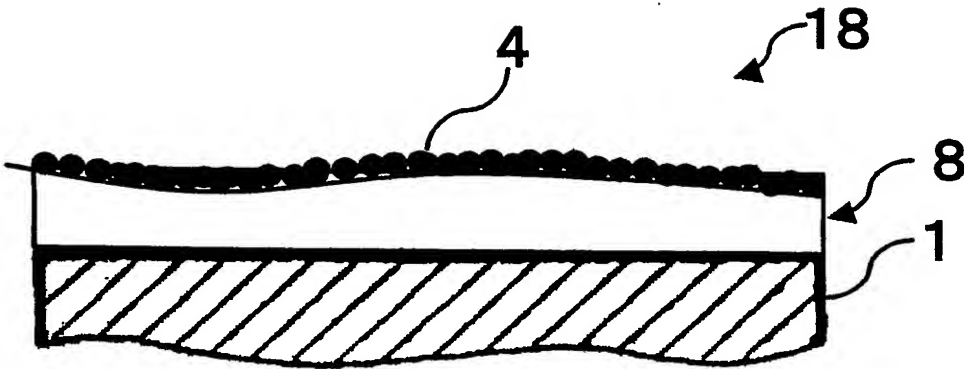


図2

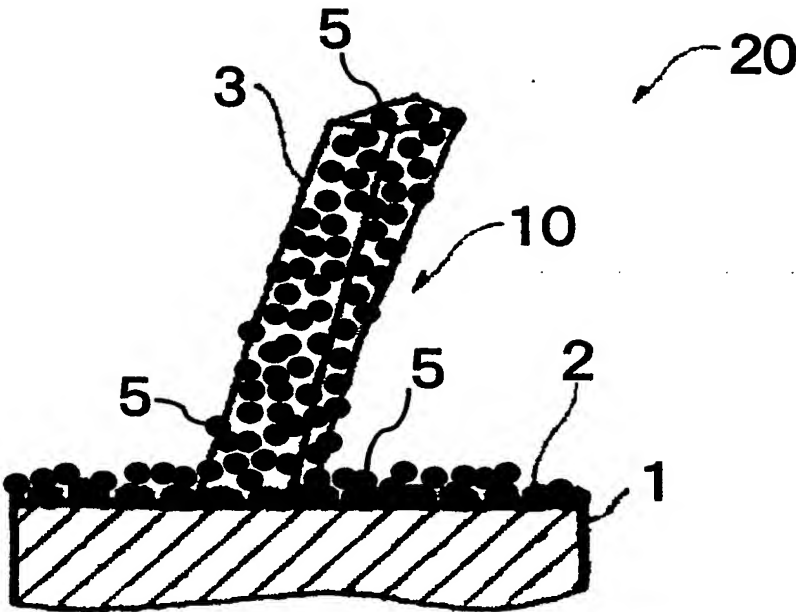


図3

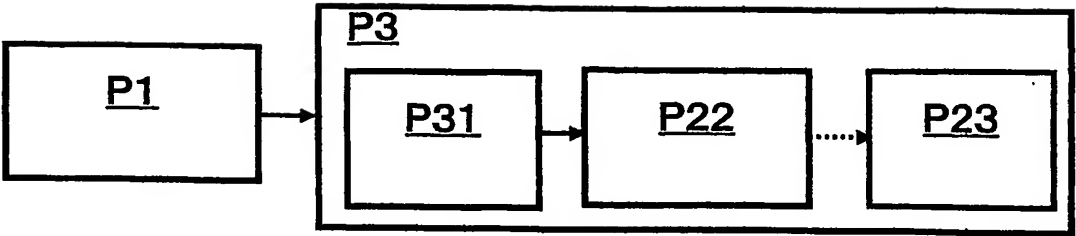


図4

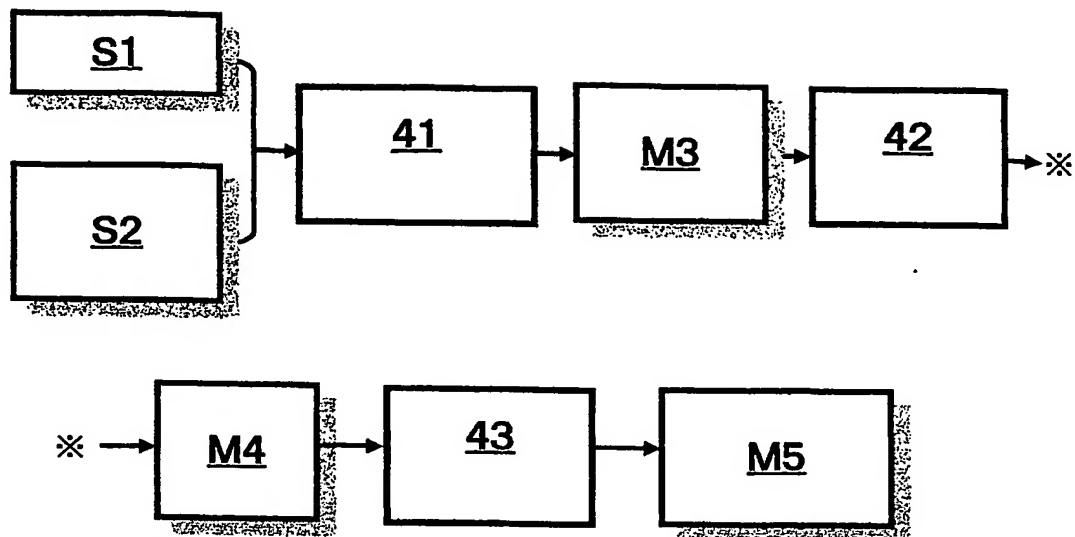


図5

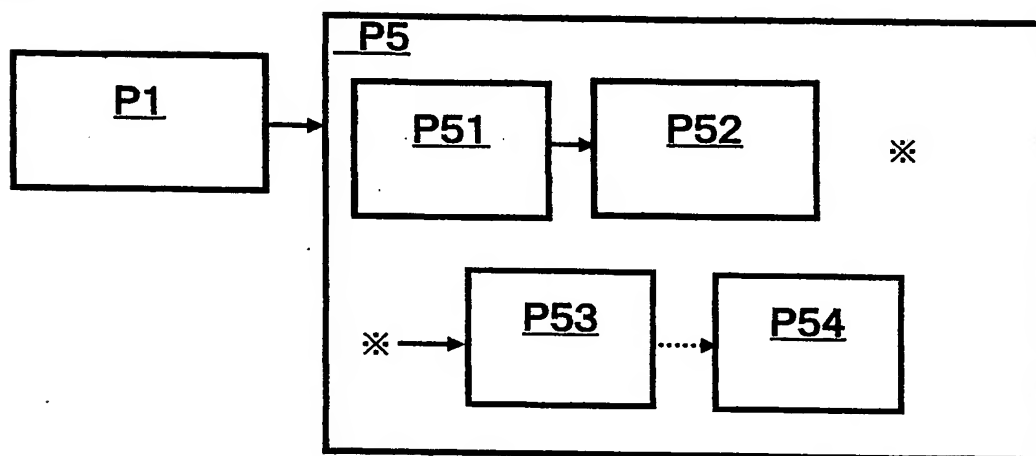


図6

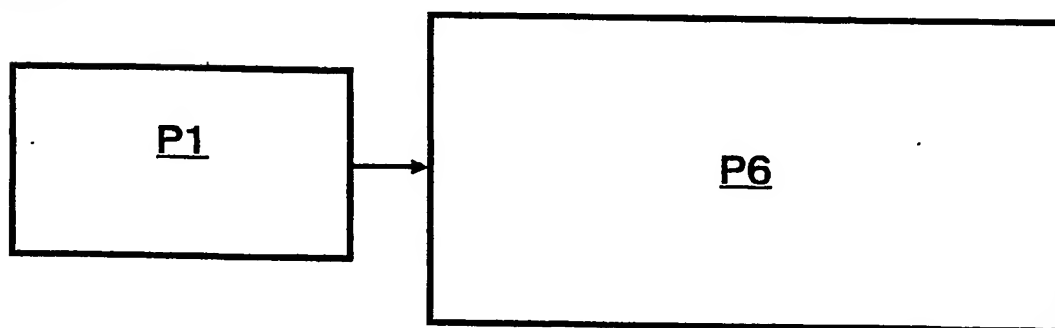


図7

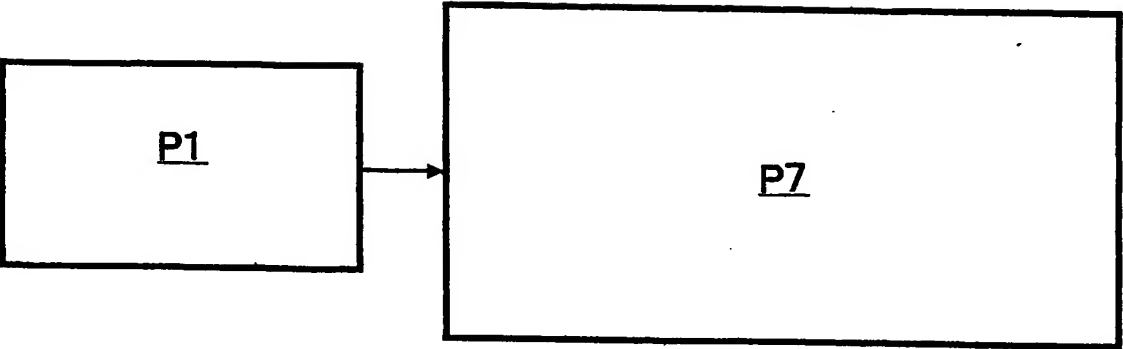


図8

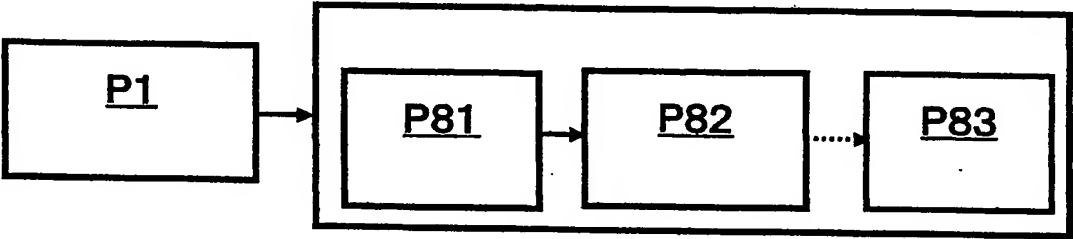
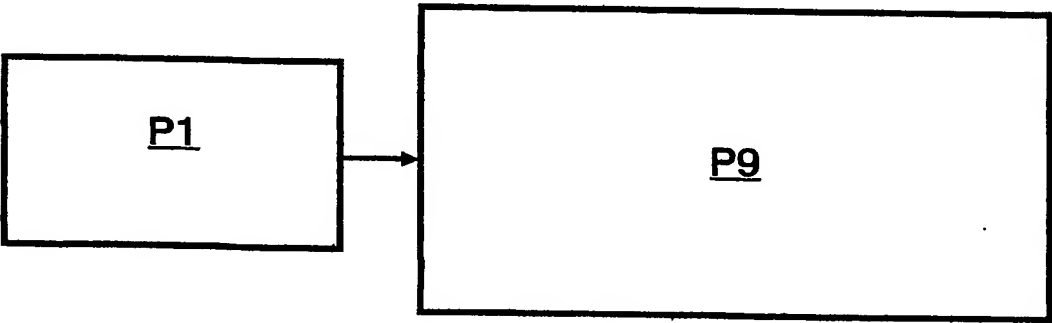


図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12058

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-37/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,Y P,A	JP 2003-093890 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 April, 2003 (02.04.03), Par. Nos. [0007], [0008] (Family: none)	1, 2, 4, 8, 9, 11 5-7, 13, 14, 16 3, 10, 12, 15
E,A	JP 2003-299965 A (Andesu Denki Kabushiki Kaisha), 21 October, 2003 (21.10.03), (Family: none)	1-16
P,X P,Y P,A	JP 2002-320862 A (Asahi Kasei Corp.), 05 November, 2002 (05.11.02), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1, 2, 4, 8-10, 13, 16 5-7, 11, 12, 14, 15 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 January, 2004 (06.01.04)Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12058

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X E,Y E,A	JP 2003-024785 A (Osaka-Shi), 28 January, 2003 (28.01.03), Claims; Par. Nos. [0019], [0020] (Family: none)	1,2,4,8,9,15 5-7,10-14,16 3
X Y A	JP 2000-038686 A (Nippon Steel Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), Claims; Par. No. [0010]; examples (Family: none)	1,2,4,8,9,16 10,11,13,14 3,12,15
X Y A	JP 11-300215 A (Nippon Steel Corp.), 02 November, 1999 (02.11.99), Claims; Par. No. [0032]; examples (Family: none)	1,2,4,8,9,16 10,11,13,14 3,12,15
X A	JP 11-240722 A (Mitsuboshi Belting Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-4,9 5-8,10-16
X Y A	JP 11-169726 A (Toto Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims; Par. Nos. [0008], [0010]; examples (Family: none)	1,2,4,8-10 5-7,11-16 3
X Y A	JP 09-000939 A (Toto Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-4,8,9 5-7 10-16
X Y A	JP 08-131841 A (Toto Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; examples (Family: none)	1,2,4,8-10 5-7,11-16 3
X Y A	JP 2001-246264 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01), Claims; Par. Nos. [0016], [0017] (Family: none)	1,2,4,8,9,11 5-7,13,14,16 3,10,12
X Y A	JP 2000-237598 A (KRI International, Inc.), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1,2,4,8,9, 11,12,14 5-7 3,10,13,15, 16
X A	JP 08-283022 A (YKK Corp.), 29 October, 1996 (29.10.96), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-4,8,9 5-7,10-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12058

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 60-044053 A (Toshiba Corp.), 08 March, 1985 (08.03.85), Claims; page 2, lower right column, lines 4 to 14; Fig. 1 (Family: none)	1, 2, 4, 8-13, 15, 16 5-7, 14 3
Y	JP 2002-253975 A (President of National College of Technology), 10 September, 2002 (10.09.02), Claims; Fig. 1	5-7
Y	JP 2002-253964 A (Andesu Denki Kabushiki Kaisha), 10 September, 2002 (10.09.02), Claims; Fig. 1	5-7
Y	JP 2002-080750 A (Central Glass Co., Ltd.), 19 March, 2002 (19.03.02), Par. No. [0017]	14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' B01J35/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' B01J21/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
JSTPlus (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PY PA EA	JP 2003-093890 A (三菱重工業株式会社) 2003. 04. 02, 【0007】 , 【0008】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8, 9, 11 5-7, 13, 14, 16 3, 10, 12, 15 1-16
PX PY PA	JP 2003-299965 A (アンデス電気株式会社) 2003. 10. 21 (ファミリー なし) JP 2002-320862 A (旭化成株式会社) 2002. 11. 05、請求の範囲、 【0015】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-10, 1 3, 16 5-7, 11, 12, 1 4, 15 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 01. 04

国際調査報告の発送日

27. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子



4G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX EY EA	JP 2003-024785 A (大阪市) 2003. 01. 28、請求の範囲、【0019】、【0020】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8, 9, 15 5-7, 10-14, 16 3
X Y A	JP 2000-038686 A (日新製鋼株式会社) 2000. 02. 08、請求の範囲、【0010】、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8, 9, 16 10, 11, 13, 14 3, 12, 15
X Y A	JP 11-300215 A (日新製鋼株式会社) 1999. 11. 02、請求の範囲、【0032】、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8, 9, 16 10, 11, 13, 14 3, 12, 15
X A	JP 11-240722 A (三ツ星ベルト株式会社) 1999. 09. 07、請求の範囲、【0001】 (ファミリーなし)	1-4, 9 5-8, 10-16
X Y A	JP 11-169726 A (東陶機器株式会社) 1999. 06. 29、請求の範囲、【0008】、【0010】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-10 5-7, 11-16 3
X Y A	JP 09-000939 A (東陶機器株式会社) 1997. 01. 07、請求の範囲、【0010】 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9 5-7 10-16
X Y A	JP 08-131841 A (東陶機器株式会社) 1996. 05. 28、請求の範囲、【実施例】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-10 5-7, 11-16 3
X Y A	JP 2001-246264 A (三菱重工業株式会社) 2001. 09. 11、請求の範囲、【0016】、【0017】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8, 9, 11 5-7, 13, 14, 16 3, 10, 12
X Y A	JP 2000-237598 A (株式会社関西新技術研究所) 2000. 09. 05、請求の範囲、【0017】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8, 9, 1 1, 12, 14 5-7, 3, 10, 13, 15, 1 6
X A	JP 08-283022 A (ワイケイ株式会社) 1996. 10. 29、請求の範囲、第1図 (ファミリーなし)	1-4, 8, 9 5-7, 10-16
X Y A	JP 60-044053 A (株式会社東芝) 1985. 03. 08、請求の範囲、第2頁右下欄第4行-14行、第1図 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 8-13, 1 5, 16 5-7, 14 3
Y	JP 2002-253975 A (八戸工業高等専門学校長) 2002. 09. 10、請求の範囲、第1図	5-7
Y	JP 2002-253964 A (アンデス電気株式会社) 2002. 09. 10、請求の範囲、第1図	5-7
Y	JP 2002-080750 A (セントラル硝子株式会社) 2002. 03. 19、【0017】	14